

УДК 535.8;544.77;666.1

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, А. М. МАЛЬТАНОВА, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ, О. Ю. ГРИГОРЬЕВА

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК Au – Sn С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Разработан процесс контактного вытеснения (КВ) олова(II) золотом из раствора, обеспечивающий получение пленок и порошков сплава Au – Sn. Установлено, что Sn(II) восстанавливается электронами, генерируемыми при окислении никеля из подслоя, на который, как правило, осаждают золото в производстве изделий электронной техники, а также путем подпотенциального осаждения. Выявлено, что соотношение металлов в сплаве Au – Sn легко регулируется длительностью контактного вытеснения. Определены условия получения порошка и пленок (мольное соотношение Au : Sn составляет 70 : 30, что соответствует составу эвтектики), включающих, помимо наноразмерных частиц олова и золота, интерметаллид AuSn, кристаллизующийся непосредственно в процессе восстановления олова.

**Ключевые слова:** сплав Au – Sn; контактное вытеснение; пленки; порошки; вольтамперометрия.

The process of tin(II) cementation by gold from the solution providing the formation of Au – Sn alloy films and powders has been developed. It has been determined that Sn(II) is reduced by electrons generated during oxidation of nickel in the underlayer commonly used in electronic devices and besides, by the mechanism of underpotential deposition. It is found that the ratio of metals in Au – Sn alloy is easily controlled by the duration of cementation. Conditions have been revealed for production of the powder and films with Au : Sn ratio equal to 70 : 30 that corresponds to the eutectic. These products include nanoparticles of gold, tin and AuSn intermetallic compound which crystallizes right in the process of tin(II) reduction.

**Key words:** Au – Sn alloy; cementation; films; powders; voltammetry.

Переход к нанотехнологиям в электронной технике и приборостроении обуславливает необходимость поиска путей локального осаждения тонких слоев припоев, применяемых при сборке изделий [1]. Нанесение припоев в виде таблеток, проволоки, фольги или окунанием изделия в расплав не позволяет сохранить форму и размеры элементов. Альтернативными вариантами являются локальное нанесение паяльных паст, в которых сплав находится в виде микро- или наночастиц в дисперсионной среде, или осаждение припоя в виде пленок с применением вакуумных технологий или восстановлением металлов из растворов.

Особое место среди бессвинцовых припоев занимает эвтектика Au – Sn с температурой плавления 278 °С, в состав которой входят интерметаллиды Au<sub>5</sub>Sn и AuSn с суммарным содержанием олова 30 ат. %. Этот сплав используют при сборке корпусов интегральных микросхем, оптоэлектронных устройств, лазерных диодов, для соединения проводников на основе меди и золота, поскольку он обладает соответствующими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, тепло- и электропроводностью, низкой вязкостью в расплавленном состоянии, что обеспечивает хорошее растекание по поверхности металлов [1–5].

Вакуумные технологии локального нанесения сплава Au – Sn энергозатратны и материалоемки. В отличие от них осаждение сплавов из растворов относится к энергосберегающим процессам, не требующим сложной аппаратуры. Поочередное или совместное восстановление олова и золота из растворов может происходить под действием электрического тока [4, 5], а также безэлектролизным путем с использованием реакций химического взаимодействия с растворенным восстановителем или КВ металлом подложки [6, 7]. Электрохимическое осаждение покрытий не позволяет обеспечить равномерность их толщины на изделиях сложной формы, обязательным является подвод тока к элементам, на которых должен осаждаться припой. При использовании реакций химического

осаждения или КВ осаждаются равномерные покрытия с легко регулируемой толщиной на изделия любой формы без токоподвода, что обуславливает перспективность безэлектролизного осаждения пленок припоя Au – Sn.

Из анализа литературных источников следует, что химическое осаждение сплава Au – Sn весьма проблематично из-за отсутствия у олова каталитической активности в реакции окисления используемых восстановителей и пассивации растущей поверхности продуктами гидролиза олова [6–8]. Усугубляет проблему также малая каталитическая активность золота, а кроме того, невозможность использования сильных восстановителей, которые легко восстанавливают золото(I) или (III) в объеме раствора.

По этим причинам для получения тонких пленок сплава Au – Sn более целесообразно использовать реакции КВ. Для обеспечения их протекания необходим подбор условий (лиганды, природа металлов, pH растворов, температура), при которых разность электродных потенциалов осаждаемого металла и металла подложки больше нуля. Положительной особенностью реакций КВ является возможность их проведения как на массивных носителях, так и на наночастицах металла, что перспективно для получения порошков Au – Sn. Недостаток процессов КВ – малая толщина осаждаемых пленок металлов (как правило, в пределах 0,1–1,0 мкм), однако с учетом использования сплава Au – Sn в нанотехнологиях ограничения предельной толщины пленок не должны быть критичными. Применение КВ представляет интерес и по той причине, что в некоторых случаях продуктом реакции являются сплавы. Так, известно, что в системе «олово(II) – медь» [9, 10] при протекании реакции КВ в результате взаимной диффузии компонентов образуются интерметаллические соединения (например,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ). Данные по контактному осаждению золота на олово отсутствуют.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении условий получения пленок и порошков сплава Au – Sn с использованием реакций контактного вытеснения, в выяснении природы протекающих процессов и факторов, определяющих элементный, фазовый состав и морфологию продукта.

#### Материалы и методы исследования

*Выбор растворов и подложек.* Для решения поставленной задачи испытывали разные варианты КВ золота(I) оловом и олова(II) золотом, причем металл-восстановитель (олово и золото соответственно) использовали либо в виде массивного металла – подложки для осаждения пленок, либо в виде порошка – для получения порошкообразного продукта.

Для восстановления золота(I) металлическим оловом испытывали известный стабильный раствор № 1 контактного осаждения пленок золота на никеле, содержащий (моль/дм<sup>3</sup>): дицианоаурат(I) калия – 0,01, цитрат-ионы – 0,19 в качестве дополнительного лиганда и хлорид аммония – 0,11 в качестве буферизирующей добавки, поддерживающей pH 7 [11]. Осаждение проводили на гальванически осажденное олово толщиной 6 мкм или порошок олова. В данном случае реакция КВ, описываемая уравнением (1), в прямом направлении протекала достаточно быстро: серебристая поверхность олова покрывалась пленкой золота – более электроположительного металла:



При варьировании длительности процесса КВ удалось получать пленки, содержащие золото и олово в соотношении, соответствующем составу эвтектики. Однако используемый в эксперименте раствор № 1 крайне нестабилен из-за восстановления золота(I) образующимся оловом(II) в объеме электролита. Введение дополнительных лигандов, восстановителей, поверхностно-активных веществ с целью замедления окисления Sn(II) в объеме раствора не позволило его стабилизировать. Поэтому дальнейшие усилия были сконцентрированы на поиске условий протекания реакции (1) в обратном направлении, а от использования процесса контактного осаждения золота на олове для получения сплава Au – Sn в пленках и порошках пришлось отказаться.

Реакция восстановления олова(II) золотом может протекать лишь при условии изменения электродного потенциала золота до более отрицательного, чем потенциал олова, значения. Такое изменение возможно в результате комплексообразования. Поскольку использование цианид-ионов нежелательно, в качестве лигандов нами была выбрана тиомочевина, образующая довольно прочные комплексы с Au(I) [12, 13]. Этот лиганд примечателен тем, что используется для решения аналогичной задачи – контактного осаждения олова на меди по реакции [9, 10]



В результате образования комплексных соединений тиомочевины с ионами Cu(I) концентрация свободных ионов  $\text{Cu}^{+}$  резко уменьшается, электродный потенциал меди сдвигается в область электроотрицательных значений и реакция (2) протекает в прямом направлении. Состав используемого в исследовании раствора № 2 был заимствован из работ [9, 10]:



Установлено, что на массивном золоте (проволока, пластина) осаждения олова из раствора № 2 не происходит. Для инициирования реакции КВ был использован известный из литературных источников прием приведения золота в контакт со вспомогательным более электроотрицательным металлом, например никелем или алюминием [13]. При приведении в контакт с золотой подложкой указанных металлов образующийся гальванический элемент генерирует электрический ток, необходимый для восстановления олова(II). Было установлено, что инициирование КВ олова(II) золотом в нашем случае протекает благодаря контакту пленки золота с металлом подложки, на который она нанесена. В качестве такого металла был выбран никель, поскольку покрытия из гальванически осажденного никеля с финишным золотым покрытием часто используют в изделиях микроэлектроники и радиотехники. Пленки золота на никеле получали электрохимически (толщина 2,3 мкм) или контактным вытеснением с использованием раствора № 1 (толщина 0,1 мкм). Составы электролитов гальванического никелирования и золочения взяты из [14]. Никель осаждали на медную фольгу. Доступ раствора КВ к месту контакта Au – Ni осуществлялся либо сквозь поры в тонком слое золота, либо по торцам образцов, обнаженным при их разрезании. В последнем случае с раствором соприкасался контакт Au – Ni – Cu. Олово осаждалось на золоте благодаря протеканию реакций (2) и (3).



**Методы исследования.** Фазовый состав сплавов определяли методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2. Морфологию поверхности покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью прибора LEO-1420. Элементный состав покрытий изучали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), используя приставку Rontec к сканирующему электронному микроскопу. Содержание ионов олова, никеля, меди и золота в растворе КВ определяли рентгенофлуоресцентным методом (Elvax Light SDD, Украина), анализируя высушенный при 100 °С остаток, полученный в результате упаривания 100 мл раствора. С целью подготовки растворов КВ для анализа осаждение золота проводили в течение заданного времени, площадь образцов и объем раствора строго фиксировали. Для количественного определения использовали калибровочные графики, полученные при анализе растворов, содержащих заданные количества ионов золота(I), олова(II), никеля(II). Изменение массы образцов в процессе КВ оценивали, взвешивая образцы на аналитических весах ВЛР-200 (точность  $10^{-5}$  г).

Электрохимические измерения проводили в растворе № 2 в термостатируемой ( $60 \pm 2$  °С) трех-электродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, в качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку площадью поверхности 1 см<sup>2</sup>. Раствор деаэрировали продувкой аргоном в течение 1 ч. Подготовка рабочего золотого электрода заключалась в его циклировании в 0,1 М растворе HClO<sub>4</sub> в пределах потенциалов –(1,2–1,9) В.

Поляризационные кривые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения (0,201 В относительно стандартного водородного электрода).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Подложки из медной фольги с никелевым покрытием и финишной золотой пленкой уже через 1 мин после погружения в раствор № 2 покрываются серебристой пленкой олова. Результаты гравиметрического анализа свидетельствуют, что при восстановлении олова(II) золотом масса образцов уменьшается с замедляющейся во времени скоростью (рис. 1, а). Убыль массы ( $\Delta m$ ) наиболее велика в первые 10 мин и в течение 1 ч достигает  $0,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

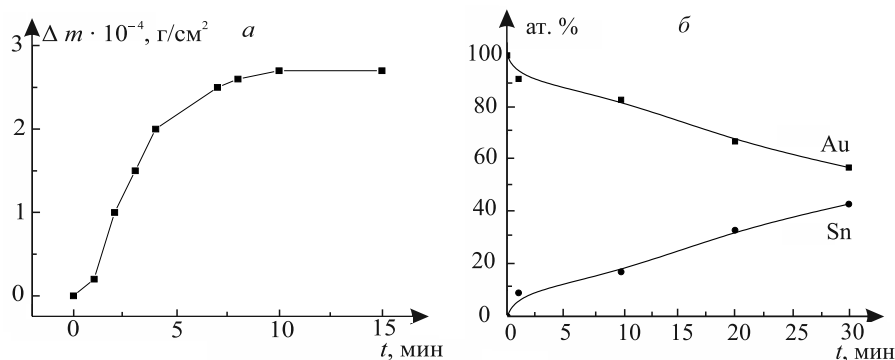


Рис. 1. Изменение массы образцов (а) и относительного содержания в них олова и золота (б) при КВ олова(II) на золотых покрытиях, электрохимически осажденных на никелевый подслон

Согласно уравнениям реакций (1) (обратное направление) и (2) (прямое направление) масса образцов при протекании КВ должна уменьшаться, но восстановление олова(II) из раствора никелем (реакция (3), прямое направление), наоборот, должно приводить к существенному увеличению массы образцов. Следовательно, доминируют реакции (1) и (2), причем вторая из них с участием меди из основы образца протекает быстрее, что следует из результатов как гравиметрии, так и рентгенофлуоресцентного анализа. Согласно последним после 1 ч контактного осаждения концентрация Cu(I) и Ni(II) в растворе составляет 0,18 и 0,17 мг · см<sup>-2</sup> соответственно (в пересчете на металл), а концентрация Au(I) ниже предела обнаружения, что может свидетельствовать о малом вкладе реакции (1). Убыль концентрации Sn(II) в растворе за 1 ч составляет 0,15 мг · см<sup>-2</sup>, что соответствует расчетной толщине пленок олова ~0,2 мкм. Этот результат согласуется с данными СЭМ-исследования поперечных сколов таких образцов, на которых отчетливо просматривается обогащенный оловом слой примерно такой же толщины.

Полученные результаты свидетельствуют, что восстановление олова(II) происходит в основном за счет окисления меди и никеля в образцах. Судя по тому, что химическое количество продуктов их окисления вчетверо превышает химическое количество восстановленного олова, медь и никель участвуют не только в реакциях (2) и (3), но также в протекании побочного процесса коррозии в используемом кислом растворе № 2. Вклад реакции КВ олова(II) золотом в суммарный процесс восстановления олова(II), который протекает по электрохимическому механизму, крайне невелик, однако полностью исключить возможность ее протекания нельзя. Об этом свидетельствует тот факт, что раствор № 2 в процессе КВ постепенно приобретает розоватый оттенок, характерный для золь золота, образующегося в результате восстановления золота(I) оловом(II).

Результаты EDX-анализа свидетельствуют, что молярное соотношение Sn : Au в приповерхностном слое Au – Sn растет от 21 : 79 до 33 : 67 по мере увеличения длительности осаждения от 5 до 20 мин (рис. 1, б). При 20 мин осаждения это соотношение достигает значения, соответствующего сплаву эвтектического состава.

На рентгенограммах образцов, содержащих контактно осажденное олово, присутствуют пики, соответствующие фазам золота и интерметаллида AuSn (рис. 2, а). Важно отметить, что интерметаллид AuSn образуется непосредственно в процессе восстановления олова(II) без последующей термообработки. Аналогичное явление наблюдается при осаждении олова на медь [9, 10] и объясняется либо низкотемпературной взаимной диффузией атомов золота и олова в растущем покрытии, либо протеканием окислительно-восстановительной реакции между Au(I) и Sn(II). Образцы содержат также кристаллическое золото, которое не участвовало в реакции КВ. Судя по уширению пиков, относящихся к фазе золота, в процессе КВ происходит его частичная аморфизация.

На рис. 2, б–г, приведены СЭМ-фотографии поверхности исходного покрытия из золота и покрытий, получаемых в результате КВ олова(II). Данные свидетельствуют о том, что покрытия из золота состоят из плотноупакованных частиц с размерами 50–200 нм. На ранних стадиях осаждения олова покрытия значительно более мелкозернисты (размеры частиц 40–60 нм). Характерные для процессов контактного осаждения поры имеют размеры не более 50 нм. К моменту, когда доля олова в сплаве составляет около 33 ат. %, морфология образующихся покрытий практически повторяет морфологию исходного золота.

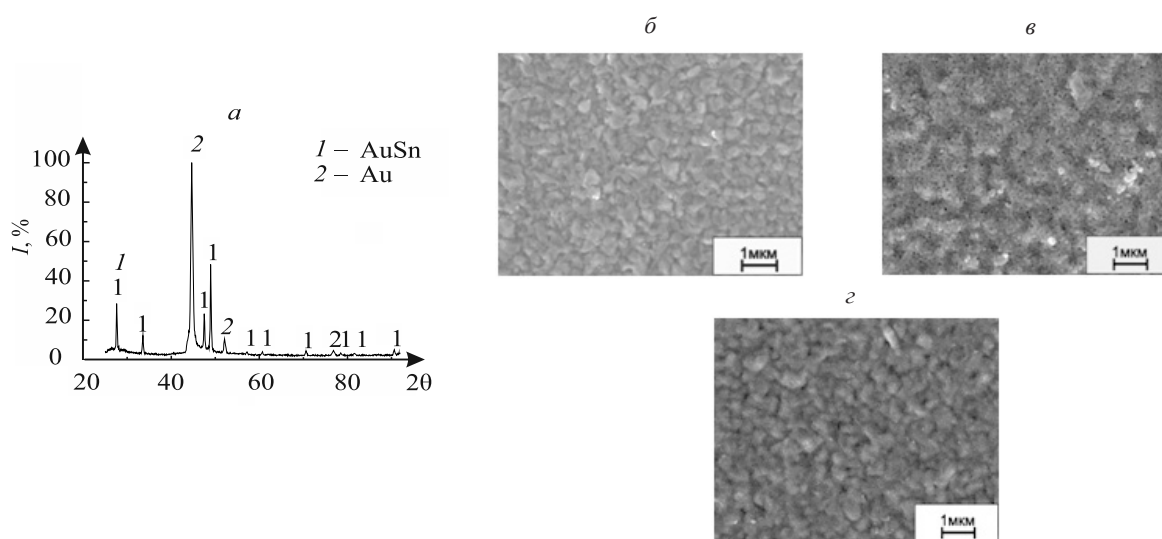


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и СЭМ-фотографии поверхности (б, в, г) покрытий Au – Sn, получаемых контактным осаждением олова на золото в течение 1 (б), 20 (в) и 60 (г) мин; б – поверхность исходного покрытия из золота



На циклической вольтамперограмме, иллюстрирующей поведение золотого электрода в растворе КВ № 2 (рис. 3), отчетливо прослеживаются два пика катодных (А и Г) и два пика анодных (Б и В) процессов.

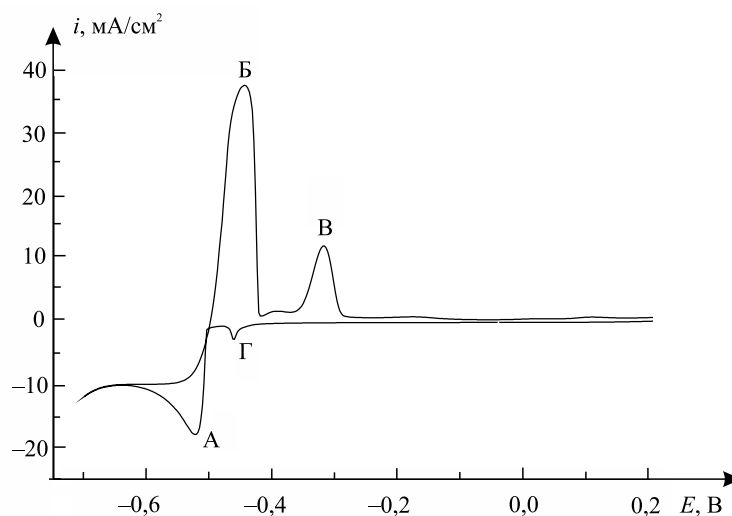


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма, отражающая поведение золотого электрода в растворе КВ

Катодный пик А с максимумом при  $-0,53$  В обусловлен восстановлением олова(II), а анодный пик Б при  $-0,47$  В – окислением восстановленного олова, о чем свидетельствуют визуальные наблюдения изменения цвета поверхности электрода. Судя по равенству суммарных площадей катодного и анодного пиков с учетом прямого и обратного скана, количество электричества, пошедшего на процесс восстановления Sn(II) и на процесс окисления олова до Sn(II), одинаково по величине. Уменьшение плотности катодного тока на прямой ветви кривой катодного скана при потенциалах отрицательнее  $-0,53$  В может быть обусловлено сокращением площади поверхности золотого электрода в результате осаждения пористой (пока еще несплошной) пленки олова. В области потенциалов  $-(0,59-0,67)$  В имеется участок предельного тока, возможно обусловленный наличием диффузионных затруднений или омического сопротивления в порах осаждаемой пленки олова по аналогии с данными [11]. Эти же затруднения действуют и на обратном ходе катодной ветви кривой вплоть до начала анодного окисления при  $-0,52$  В.

Наличие пиков анодного окисления Б и В с максимумами при  $-0,47$  и  $-0,33$  В может свидетельствовать о двухступенчатом окислении олова сначала до Sn(II), а затем до Sn(IV), что соответствует данным работы [15]. Между этими пиками имеется небольшой участок слабого предельного тока, который можно приписать окислению тиомочевины. Доказательством является наличие слабого тока в этой же области потенциалов на золотом электроде, погруженном в фоновый электролит, не содержащий SnCl<sub>2</sub>. При развертке потенциала в анодную область ток анодного окисления снижается почти до нуля при  $-0,28$  В, что, возможно, обусловлено пассивацией поверхности труднорастворимыми соединениями Sn(IV). Полного окисления Sn(II), судя по малой площади анодного пика В, к этому моменту не происходит. При обратной развертке потенциала анодный ток в области от  $0,27$  до  $-0,45$  В равен нулю, что объясняется наличием пассивирующей пленки соединений Sn(IV).

Интересно отметить, что плотность тока анодного растворения в пике Б во втором цикле вольтамперограммы меньше, чем в первом цикле. Этот факт можно объяснить большей устойчивостью олова, входящего в состав интерметаллического соединения AuSn, обнаруживаемого методом рентгенофазового анализа, по сравнению с индивидуальным оловом.

Особый интерес представляет пик Г, который замечен в начале первого цикла на катодной ветви вольтамперограммы при потенциале  $-0,47$  В и не меняет своего положения при записи последующих циклов. Плотность катодного тока в этом пике невелика и составляет  $2,5$  мА/см<sup>2</sup>, что в 7 раз меньше плотности тока катодного восстановления олова. Появление этого пика может быть обусловлено процессами адсорбции на поверхности золотого электрода и в том числе подпотенциальным осаждением олова, которое ранее наблюдали авторы работы [16].

Для получения порошка Au – Sn в качестве прекурсора использовали порошкообразный никель (никель карбонильный, 99,99 % Ni). На частицы никеля размером 200–1000 нм осаждали золото из раствора № 1, а затем олово из раствора № 2, в результате чего образовывались структуры типа «ядро (Ni) – оболочка (Au, Sn)». Судя по данным СЭМ, оболочка из золота состоит из дискретных частиц размером 40–80 нм и сходна по морфологии с пленкой контактно осажденного золота на массивных образцах. Она не препятствует контакту никеля с раствором КВ № 2 и выполнению им функции вспомогательного металла для обеспечения восстановления олова.

Выявлено, что цвет порошка никель – золото уже через 2 с контакта с раствором КВ № 2 меняется от коричневатого-золотистого до серебристого. Порошок становится светло-серым после 5 мин осаждения Sn(II). При этом происходит изменение цвета раствора: в результате растворения никеля появляется зеленоватый оттенок, как это наблюдалось и в случае массивных образцов. Данные EDX-анализа порошка свидетельствуют об уменьшении доли никеля и возрастании доли олова с увеличением длительности контакта с раствором КВ. Так, после 1 ч контактного осаждения золота в растворе № 1 доля золота в порошке Ni – Au возрастает до 30 %. После 40 мин обработки этого порошка в растворе КВ № 2 содержание никеля, золота и олова составляет 32, 19 и 49 ат. % соответственно. Соотношение металлов в порошке легко регулируется длительностью обработки в растворах № 1 и № 2. В соответствии с данными рентгенофазового анализа такой порошок включает фазы интерметаллида AuSn и в меньшем количестве – олова, золота и никеля. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что при температуре 190 °С происходит фазовый переход, который можно отнести к формированию интерметаллида AuSn из индивидуальных металлов, находящихся, судя по данным СЭМ, в наноструктурном состоянии.

Таким образом, впервые определены условия получения пленок и порошков сплава Au – Sn, который включает соответствующее эвтектике количество олова (20–30 ат. %) в составе интерметаллида AuSn с использованием процесса КВ олова(II) золотом из сернокислого раствора с тиомочевинной в качестве лиганда. Найдено, что обязательным условием восстановления Sn(II) является создание гальванического элемента, выполняющего функцию внутреннего источника тока для восстановления Sn(II). Показано, что гальванический элемент образуется в процессах электрохимического или безэлектролизного осаждения пленок золота на подложку никеля и/или меди, традиционных в производстве изделий электротехники и электроники, а контакт пары Au – Ni с раствором КВ осуществляется сквозь поры в пленках золота либо на срезах и торцах образцов. Образование интерметаллида AuSn происходит непосредственно в процессе восстановления Sn(II) электронами, генерируемыми при окислении никеля, а также по механизму подпотенциального осаждения. Соотношение металлов в сплаве Au – Sn легко регулируется длительностью процессов контактного вытеснения золота(I) никелем, а затем олова(II) – золотом.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № X12M-099).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dohle G. R., Callahan T. J., Martin K. P., Drabik T. J. A New Bonding Technique for Microwave Devices // IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B: Adv. Packaging. 1996. Vol. 19, № 1. P. 57–63.
2. Tao Z., Bobal T., Oud M., Song-Liang J. An Introduction to Eutectic Au/Sn Solder Alloy and Its Preforms in Microelectronics. Optoelectronic packaging applications // Electronics and Packaging. 2005. Vol. 5, № 8. P. 5–8.
3. Lee C. C., Wang C. Y., Matijasevic G. S. A new bonding technology using gold and tin multilayer composite structures // IEEE Transactions Components, Hybrids Manufacturing Technology. 1991. Vol. 14, № 2. P. 407–412.
4. Yoon J. W., Chun H. S., Jung S. B. Reliability evaluation of Au – 20Sn flip chip solder bump fabricated by sequential electroplating method with Sn and Au // Mat. Sci. and Eng.: A. 2008. Vol. 473. P. 119–125.
5. Sun W., Ivey D. G. Development of an electroplating solution for codepositing Au – Sn alloys // Mat. Sci. and Eng.: B. 1999. Vol. 65, № 2. P. 111–122.
6. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A., Vrublevskaya O. N. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 176, № 3. P. 327–336.
7. Воробьева Т. Н., Телеш Е. С., Врублевская О. Н. Получение пленок олова и золота с использованием реакций контактного вытеснения // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск, 2003. Вып. 2. С. 111–122.
8. Химическое осаждение металлов из водных растворов / под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987.
9. Fujiwara Y. Sn deposition onto Cu and alloy layer growth by a contact immersion // Thin Solid Films. 2003. Vol. 425. P. 121–125.
10. Телеш Е. С., Воробьева Т. Н. Процессы сплавообразования при контактном осаждении пленок олова на медь // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2007. № 1. С. 15–21.
11. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A., Sviridov V. V. Side Processes at Immersion Gold Plating on Nickel and Copper // Metal Finish. 2002. № 1. P. 26–35.
12. Паддефет Р. Химия золота. М., 1982. С. 63.
13. Djokić S. S. Electroless Deposition of Metals and Alloys in Modern Aspects of Electrochemistry. New York, 2002. Vol. 35.

14. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М., 1985.
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid // Intern. J. Electrochem. Sci. 2011. Vol. 6. P. 6469–6482.
16. Matlosz M., Landolt D., Aogaki R., Sato Y., Talbot J. B. Fundamental aspects of electrochemical deposition and dissolution. New Jersey, 1998.

Поступила в редакцию 11.08.2014.

**Татьяна Николаевна Воробьева** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.

**Анна Михайловна Мальтанова** – аспирант кафедры неорганической химии.

**Ольга Николаевна Врублевская** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

**Ольга Юрьевна Григорьева** – студентка 5-го курса химического факультета.

УДК 621.315.59+546.74:546.42;546.05;548.3

А. Е. УСЕНКО, В. В. ПАНЬКОВ, Л. В. МАХНАЧ, Е. С. КРАВЧЕНКО

### НИКЕЛАТЫ $\text{Sr}_4\text{M}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{O}_7$ (M – Ti, Nb, Ta, Mo): СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Изучены условия синтеза слоистых никелатов стронция со структурами P/RS и 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) с минимально возможным гетеровалентным замещением никеля элементами IV, V и VI групп таблицы Менделеева в формулах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ , а также их структурные особенности. Фазовый состав оксидных систем на различных стадиях синтеза контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3 при использовании  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучений, элементный состав – при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора, которым был оснащен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-806. Установлено, что минимально возможное гетеровалентное замещение никеля составляет 0,2, при котором синтезированы оксиды составов  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  со структурой 2P/RS и определены температурные области их стабильности.

**Ключевые слова:** никелаты; стронций; титан; ниобий; тантал; молибден; твердофазный синтез; слоистые структуры; перовскит.

The present work was devoted to investigation of synthesis conditions as well as structural features of layered strontium nickelates of P/RS- and 2P/RS-types (P is a layer of perovskite, RS is a layer of rock salt) with minimally possible heterovalent substitution of nickel by the elements of IV, V and VI groups of periodic table and formulae  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ .

Phase homogeneity of the oxide systems was examined by XRD technique (DRON-3,  $\text{CuK}\alpha$ - and  $\text{CoK}\alpha$ -radiation), elemental analysis was performed by energodispersive electron X-ray microanalyzer of SEM Hitachi S-806. It was established that minimally possible heterovalent substitution of nickel was equal to 0,2, at which the oxides of formulae  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{7+\delta}$  with 2P/RS structural type were synthesized.

**Key words:** nickelates; strontium; titanium; tantalum; molybdenum; solid-phase synthesis; layered structures; perovskite.

Оксидные соединения со структурой типа перовскита обладают уникальными магнитными, электрическими, электрохимическими, каталитическими, сенсорными свойствами. К оксидам этого класса относятся высокотемпературные сверхпроводники ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [1] и т. п.), твердые электролиты ( $\text{LaGaO}_3$ ) [2], магнеторезисторы с колоссальным магнетосопротивлением ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{ReMoO}_6$ ) [3, 4]. В связи с этим указанные соединения являются объектом постоянных исследований. Усилия ученых направлены на получение новых соединений перовскитного типа. В этих оксидах, как правило, обнаруживаются неординарные физико-химические свойства.

Из многочисленных групп оксидов перовскитного типа – титанатов, манганатов, кобальтитов, купратов и других – выделяются никелаты, имеющие высокую термическую стабильность, широкий диапазон электропроводности и не испытывающие фазовых структурных переходов до температур 900–1000 °С. К настоящему времени хорошо изучены соединения  $\text{LnNiO}_3$  (Ln = La – Lu [5]),  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  [6] и твердые растворы на их основе. Исследуются и некоторые другие члены гомологического ряда  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , например  $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [7]. Наиболее известными являются твердые растворы  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  [8–13]. Предельные составы среди них образуются при  $x = 1,6$ –1,67, максимальная степень окисления никеля в которых не превышает значения +3,6. Следовательно, синтез никелатов стронция ряда  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  проблематичен, поскольку степень окисления никеля в нем должна приближаться к +4. Поэтому оксидные слоистые соединения  $\text{Sr}_2\text{NiO}_4$  (со структурой P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли)) и  $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (2P/RS) получить не удалось. Решить такую задачу, по всей видимости, можно при частичном замещении никеля ионами 3d-элементов со степенью окисления не ниже +4.

Цель настоящей работы – синтез слоистых никелатов стронция со структурами P/RS и 2P/RS с минимально возможным гетеровалентным замещением никеля элементами IV, V и VI групп таблицы Менделеева в формулах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ .